

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 189054

(43) 公開日 平成10年(1998)7月21日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H O 1 M 10/40
2/16
4/62

H O 1 M 10/40
2/16
4/62

Z
P
Z

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-347605

(22) 出願日 平成8年(1996)12月26日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 犬塚 隆之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(72) 発明者 吉田 育弘

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(72) 発明者 村井 道雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

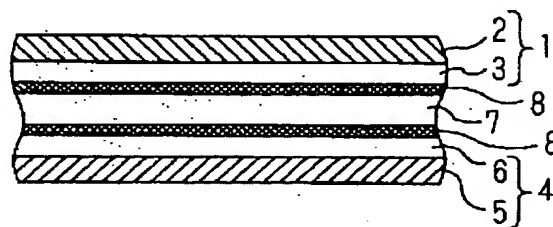
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄型等の任意の形態を取りうる高性能なリチウムイオン電池の製造法を提供する。

【解決手段】 正極1、負極4、セパレータ7および電解液で構成される電池の製造方法において、ポリフッ化ビニリデンを主成分とするバインダー樹脂溶液をセパレータ7に塗布した後、正極1および負極4それぞれをセパレータ7に重ね合わせ、乾燥して電池積層体を形成し、この電池積層体に電解液を含浸する。



1 : 正極
2 : 正極集電体
3 : 正極活物質層
4 : 負極

5 : 負極集電体
6 : 負極活物質層
7 : セパレータ
8 : バインダー樹脂層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極活物質層それぞれを、正極および負極集電体上に成形した各電極を形成する工程、

主成分ポリフッ化ビニリデンを溶媒に溶解してなるバインダー樹脂溶液をセパレータに塗布する工程、
このセパレータ上に上記各電極を重ね合わせ、密着させたまま乾燥し溶剤を蒸発させて電池積層体を形成する工程、

この電池積層体に電解液を含浸させる工程を備えたリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項2】 バインダー樹脂溶液が、ジメチルホルムアミドを溶媒とし、この溶媒にポリフッ化ビニリデンが3～25重量部、望ましくは5～15重量部含まれる溶液である請求項1記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項3】 乾燥を80℃以下の気流中で行う請求項2記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項4】 バインダー樹脂溶液をセパレータに塗布する前に、このセパレータ表面をプラズマ処理する請求項1記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、任意形状で薄型化、軽量化ができるリチウムイオン二次電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯電子機器の小型・軽量化に対応するため、電池における電気容量の向上は最も重要な性能向上の課題とされ、多様な電池の開発、改良が進められてきた。リチウムイオン二次電池はこれまでの電池の中でも、もっとも高い容量が期待される二次電池であり現在でもその改良が盛んに進められている。リチウムイオン二次電池はその主要な構成要素として正極、負極とこの正極および負極に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用に供されているリチウムイオン二次電池において、このイオン伝導層は、ポリプロピレン等の多孔質フィルムからなるセパレータに電解液が満たされているものが用いられている。

【0003】現在実用化されているリチウムイオン二次電池は、ステンレス製などの強固な外装缶を用い、加圧することによって、正極-イオン伝導層-負極の間の電氣的接合を維持する方法が行われている。しかし、上記外装缶は、リチウムイオン二次電池の重量を大きくし小型・軽量化を困難にするとともに、外装缶の剛直性のため任意形状化をも困難にしている。

【0004】リチウムイオン二次電池の小型・軽量化および任意形状化のためには、正極とイオン伝導層、および負極とイオン伝導層を接合し、外部から加圧せずにそ

の状態を維持することが必要になる。これに関する方法として、イオン伝導層にリチウムイオン伝導性のポリマーを用い、リチウム化合物を含む接着層で、上記イオン伝導層に正極および負極を接合するものが米国特許5,437,692に開示されている。また、可塑性のイオン伝導層を形成し、この可塑性のイオン伝導層で正極および負極を接合するものがWO95/15,589に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記米国特許5,437,692に開示された方法では十分な接合強度が得られず、電池として十分に薄くできず、また、イオン伝導層と正極および負極との間のイオン伝導抵抗も高く、充放電特性等の電池特性が、実用上問題であった。また、上記WO95/15,589では、可塑性のイオン伝導層を接合するので十分な接合強度が得られず、電池として十分に薄くできないという問題があった。

【0006】本発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、正極および負極とイオン伝導層（セパレータ）を接着性樹脂により密着させ、十分な電極とセパレータ間の接合強度を確保すると同時に、正極および負極とセパレータ間のイオン伝導抵抗を従来の外装缶を用いた電池並に確保することができるリチウムイオン二次電池の製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、正極および負極活物質層それぞれを、正極および負極集電体上に成形した各電極を形成する工程、主成分ポリフッ化ビニリデンを溶媒に溶解してなるバインダー樹脂溶液をセパレータに塗布する工程、このセパレータ上に上記各電極を重ね合わせ、密着させたまま乾燥し溶剤を蒸発させて電池積層体を形成する工程、この電池積層体に電解液を含浸させる工程を備えたリチウムイオン二次電池の製造方法である。

【0008】請求項2に係る発明は、請求項1記載のリチウムイオン二次電池の製造方法において、バインダー樹脂溶液が、ジメチルホルムアミドを溶媒とし、この溶媒にポリフッ化ビニリデンが3～25重量部、望ましくは5～15重量部含まれる溶液であるものである。

【0009】請求項3に係る発明は、請求項2記載のリチウムイオン二次電池の製造方法において、乾燥を80℃以下の気流中で行うものである。

【0010】請求項4に係る発明は、請求項1記載のリチウムイオン二次電池の製造方法において、バインダー樹脂溶液をセパレータに塗布する前に、このセパレータ表面をプラズマ処理するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、図に従って本発明の実施の形態を説明する。図1は、本発明の製造方法によって

得られるリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図である。図1において、1は正極で、アルミニウム箔などの金属からなる正極集電体2の上に正極活物質層3を成形してなる。4は負極で、銅などの金属からなる負極集電体5の上に負極活物質6を成形してなる。7はリチウムイオンを含有する電解液を保持したセパレータ、8はセパレータ7と正極1、およびセパレータ7と負極4を接合するバインダー樹脂層であり、バインダー樹脂層8は、微細孔を有しこの微細孔電解液を保持している。

【0012】正極集電体2および負極集電体5としては、リチウムイオン二次電池内で安定な金属であれば使用可能であり、正極集電体2としてアルミニウム、負極集電体5として銅が好ましく用いられる。集電体2、5の形状は、箔、網状、エキスパンドメタル等いずれのものでも使用可能であるが、網状、エキスパンドメタル等のように表面積が大きいものが、活物質層3、6との接合強度を得るためおよび接合後の電解液の含浸を容易にするために好ましい。

【0013】正極活物質層3に含まれる活物質には、例えば、リチウムとコバルト、マンガンまたはニッケル等の遷移金属との複合酸化物、リチウムとカルコゲン化合物との複合酸化物あるいはこの複合酸化物に遷移金属を含む複合酸化物、これらの複合酸化物に各種の微量添加元素を有するものなどが用いられ、特に限定されるものではない。

【0014】負極活物質6に含まれる活物質は、炭素質材料が好ましく用いられるが、本発明の電池においては、化学的特性、形状等に関わらず用いることができる。

【0015】セパレータ7に用いる材料は、絶縁性の多孔膜、網、不織布等で電解液を含浸しかつ十分な強度が得られるものであれば使用でき、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなる多孔質膜の使用が接着性、安全性確保の観点から好ましい。

【0016】バインダー樹脂層8には、ポリフッ化ビニリデンを主成分とする単独重合体または各種の共重合体をN-メチルピロリドンなどの溶媒に溶解したバインダー樹脂溶液が使用可能である。

【0017】電解液には、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のエステル系溶剤の単独または混合物に、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の電解質を溶解したものが使用できる。

【0018】次に、図1に示したリチウムイオン二次電池の製造方法を説明する。まず、正極1および負極4の活物質それぞれに、バインダー樹脂を適量混合し（正極1の活物質には黒鉛粉等の導電性材料をさらに混合す

る）ペースト状にし、このペースト状の活物質それぞれを正極集電体2および負極集電体に塗布し、乾燥して正極1および負極4の各電極を形成する。ここで用いるバインダー樹脂は、バインダー樹脂層8に用いるものと主成分が同じもののほか、ポリエチレンなど種々を使用することができる。

【0019】次に、上記塗布用バインダー樹脂溶液をセパレータ全面に均一に塗布する。塗布には、バインダー樹脂溶液を通して引き上げる引き上げ法、セパレータ上にバインダー樹脂を滴下しバーコートで均一に塗布するバーコート法、スプレーによりセパレータにバインダー樹脂を塗布するスプレー法などを用いることができる。

なお、セパレータに、フッ素樹脂系を用いる場合は、表面をプラズマ処理して接着性を確保することができる。

【0020】バインダー樹脂溶液をセパレータではなく、電極に塗布した場合、バインダー樹脂溶液が電極内に染み込み、セパレータと電極との接着強度が低下する。また、バインダー樹脂溶液が電極内に染み込むことにより、リチウムイオンの伝導経路が減少し電池特性が低下する。さらに、電極形成用バインダー樹脂がポリフッ化ビニリデンを成分として含んでいる場合、塗布用バインダー樹脂溶液により溶解し、電極の強度が低下する。

【0021】バインダー樹脂溶液をセパレータに塗布することによって、バインダー樹脂溶液の電極への染み込み、バインダー樹脂溶液による電極形成用のバインダー樹脂の溶解を防止でき、セパレータと電極との接着力を高め、電極の強度低下を抑制することができる。

【0022】さらに、セパレータと電極との界面における適切に形成されたバインダー樹脂層が、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブに対する電極内部における活物質の利用効率を向上させる。すなわち、リチウムイオンの移動のしやすさは電解液中で等しいため、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブはセパレータと近接する活物質部分で偏って起こり、電極内部の活物質が有効に活用できないという問題があるが、セパレータに塗布したバインダー樹脂液によって、セパレータ近傍の活物質表面が覆われ、活性部分が電極内部の活物質よりも少なくなることによって、セパレータ近傍の活物質と電極内部の活物質のドーブおよび脱ドーブ速度が均一化され、充放電効率がよくなる。

【0023】バインダー樹脂溶液は、3～25重量部、好ましくは5～15重量部のポリフッ化ビニリデンを主成分とするN-メチルピロリドン溶液がよく用いられる。バインダー樹脂溶液が薄すぎる場合は十分な樹脂が塗布されず、接着強度が不足し、溶液が濃すぎる場合には、塗布される樹脂量が多すぎ、電極間のイオン伝導性を減少させ、良好な電池特性が得られないことになる。

【0024】次に、バインダー樹脂溶液を塗布したセパ

レータ上に、バインダー樹脂溶液が乾燥する前に上記各電極を重ね合わせ、加圧ローラ等で両面から圧力を加えて加熱・乾燥する。このときの加熱温度は60～100℃が望ましい。60℃より低い温度では乾燥に非常に時間がかかり工程的に好ましくなく、100℃より高い温度ではセパレータ等に悪影響を与える可能性があり好ましくない。この後、残留溶剤を除去するためさらに加熱を続ける必要がある場合があるが、この場合には特に圧力を加える必要はない。加熱時に減圧することは乾燥時間の短時間化に有効であるが、必須条件ではない。

【0025】上記のように形成された正極1および負極4をセパレータ7に接着した電池積層体を、アルミラミネートフィルム袋に挿入し、減圧下で上記電解液を含浸させ、アルミラミネートフィルム袋をヒートシールすることによりリチウムイオン二次電池が完成する。

【0026】上記のように、正極および負極活物質並びにこの活物質それぞれに接合された正極および負極集電体からなる各電極と、セパレータとの間の剥離を防止することができるようになり、剛直な筐体がなくとも電池としての構造を維持することができるので、電池の軽量化、薄型化を可能にするとともに、セパレータに塗布したバインダー樹脂溶液によって充放電特性がよいリチウムイオン二次電池が得られる。さらに、形成された電池に変形を与えるような外力、あるいは内部の熱応力が働いた場合、セパレータではなく電極の活物質層と集電体の間で破壊されるので、安全性を維持できるという効果もある。

【0027】また、バインダー樹脂溶液の溶媒に、N-メチルピロリドン（沸点202℃）に比べ沸点が低く、ポリフッ化ビニリデンを主成分とするバインダー樹脂を溶解可能なジメチルホルムアミドを溶媒に用いることにより、溶媒を蒸発させる工程が短時間化できる。ジメチルホルムアミド中のポリフッ化ビニリデンを主成分とするバインダー樹脂は3～25重量部、好ましくは5～15重量部とする。

【0028】さらに、バインダー樹脂溶液を塗布したセパレータ上に、各電極を重ね合わせた後の加熱・乾燥を、80℃以下の気流にさらして行うことにより、乾燥に要する時間を短縮することができる。

【0029】

【実施例】以下に、図1にしたがって実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1.

（正極の作製）LiCoO₂を87重量部、黒鉛粉を8重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部をN-メチルピロリドン（以下、NMPと称する）に分散することにより調整した正極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ300μmに塗布して正極活物質薄膜を形成した。その上部に正極集電体2となる厚さ30μmのアルミニウム網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブ

ード法で厚さ300μmに調整した正極活物質ペーストを塗布した。これを60℃の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にして、正極集電体2と正極活物質との集積体を形成した。この積層体を400μmに圧延することにより、正極活物質層3を形成した正極1を作製した。この正極1を電解液に浸漬させた後に正極活物質層と正極集電体との剥離強度を測定したところ、20～25gf/cmの値を示した。

【0030】（負極の作製）メソフェーズマイクロビーズカーボン（大阪ガス製）95重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部をNMPに分散して作製した負極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ300μmに塗布して負極活物質薄膜を形成した。その上部に負極集電体となる厚さ20μmの帯状の銅網を載せ、さらにその上部に再度ドクターブレード法で厚さ300μmに調整した負極活物質ペーストを塗布した。これを60℃の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にし、負極集電体5と負極活物質との集積体を形成した。この積層体を400μmに圧延することにより、負極活物質層6を形成した負極4を作製した。この負極4を電解液に浸漬させた後、負極活物質層6と負極集電体5との剥離強度を測定したところ、5～10gf/cmの値を示した。

【0031】（電池の作製）ポリフッ化ビニリデン5重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように充分攪拌してバインダー樹脂溶液を作製した。

【0032】次に、セパレータ7として用いる連続した長尺の多孔性のポリプロピレンシート（ヘキスト製商品名セルガード#2400）の面上に上記バインダー樹脂を滴下し、直径0.5mmのフィラメントを直径1cmのガラス管に細密に巻き付けたバーコータをセパレータ上を移動させることにより、セパレータ全面に均一にバインダー樹脂溶液を塗布した。

【0033】次に、バインダー樹脂が乾燥する前に、一方の電極である複数の負極を上記ポリプロピレンシートに密着させ、次にポリプロピレンシートの未塗布面にも同様にバインダー樹脂溶液をバーコータを用いて塗布し、他方の電極である正極を上記複数の負極と重ね合わせて密着させて、負極、ポリプロピレンシート（セパレータ）および正極を積層した複数の積層体を作製した。ポリプロピレンシートに複数の電極を密着させたまま乾燥機中無風下60℃で加熱することにより、溶剤であるNMPを蒸発させ、除去した。NMPが蒸発することにより、バインダー樹脂は連続孔を有する多孔質の膜となる。

【0034】続いて、形成した電池積層体をそれぞれアルミラミネートフィルム袋に挿入し、減圧下で、エチレンカーボネート（関東化学社製）と1,2-ジメトキシエタン（和光純薬社製）の混合溶媒（モル比で1:1）に、LiPF₆（東京化成社製）1.0mol/dm³の

濃度で溶解させた電解液を含浸させた後、ヒートシールで封口処理を行うことにより、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0035】実施例2. 上記実施例1におけるバインダー樹脂溶液の溶剤であるNMPに代えて、ジメチルホルムアミドを用い、その他は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。この場合、溶剤を蒸発させる工程が実施例1に比べ短時間化できた。

【0036】実施例3. 上記実施例1におけるバインダー樹脂溶液の溶剤であるNMPに代えて、ジメチルホルムアミドを用い、溶剤を蒸発させる工程を60℃の気流にさらし、その他は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を得た。この場合、溶剤を乾燥させる工程が実施例1および実施例2に比べ短時間化できた。

【0037】上記実施例1～3で得られたリチウムイオン二次電池の剥離強度測定を行った。正極1とセパレータ7、負極4とセパレータ7との接着強度はそれぞれ23gf/cm、12gf/cmで、各電極1、4と集電体2、5との接着強度以上であった。

【0038】また、実施例1～3で得たリチウムイオン二次電池の電池特性を評価したところ、重量エネルギー密度で100Wh/kgが得られ、電流値C/2で200回の充放電を行った後でも、充電容量は初期の75%が維持された。

【0039】

【発明の効果】 上述のように本発明の請求項1に係る発明によれば、正極および負極活物質層それぞれを、正極および負極集電体上に成形した各電極を形成する工程、主成分ポリフッ化ビニリデンを溶媒に溶解してなるバインダー樹脂溶液をセパレータに塗布する工程、このセパレータ上に上記各電極を重ね合わせ、密着させたまま乾燥し溶剤を蒸発させて電池積層体を形成する工程、この電池積層体に電解液を含浸させる工程を備えることによって、正極および負極活物質並びにこの活物質それぞれに接合された正極および負極集電体からなる各電極と、セパレータとの間の剥離を防止することができるように

なり、剛直な筐体がなくても電池としての構造を維持することができるので、電池の軽量化、薄型化を可能にするとともに、セパレータに塗布したバインダー樹脂溶液によって充放電特性がよいリチウムイオン二次電池が得られる。さらに、形成された電池に変形を与えるような外力、あるいは内部の熱応力が働いた場合、セパレータではなく電極の活物質層と集電体の間で破壊されるので、安全性を維持できるという効果もある。

【0040】また、請求項2に係る発明によれば、請求項1記載のリチウムイオン二次電池の製造方法において、バインダー樹脂溶液が、ジメチルホルムアミドを溶媒とし、この溶媒にポリフッ化ビニリデンが3～25重量部、望ましくは5～15重量部含まれる溶液であることによって、溶媒を蒸発させる工程が短時間化でき、しかも充放電特性が優れたリチウムイオン二次電池が得られる。

【0041】また、請求項3に係る発明によれば、請求項2記載のリチウムイオン二次電池の製造方法において、バインダー樹脂溶液を塗布したセパレータ上に、各電極を重ね合わせた後の加熱・乾燥を、80℃以下の気流にさらして行うことにより、乾燥に要する時間を短縮することができる。

【0042】また、請求項4に係る発明によれば、請求項1記載のリチウムイオン二次電池の製造方法において、バインダー樹脂溶液をセパレータに塗布する前に、このセパレータ表面をプラズマ処理することによって、接着性をさらに向上することができる。

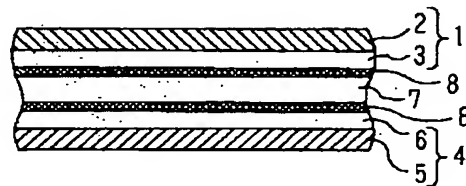
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法によって得られたリチウムイオン二次電池の一実施の形態を示す主要部断面模式図である。

【符号の説明】

1 正極、2 正極集電体、3 正極活物質層、4 負極、5 負極集電体、6 負極活物質層、7 セパレータ、8 バインダー樹脂層

【図1】



1: 正極
2: 正極集電体
3: 正極活物質層
4: 負極

5: 負極集電体
6: 負極活物質層
7: セパレータ
8: バインダー樹脂層

フロントページの続き

(72)発明者 浜野 浩司
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 塩田 久
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 白神 昭
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72)発明者 相原 茂
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内